

BL

PATENT

FR 1 103 113

Trimethylolalkanes and process for preparing them

5 Filed 15 April 1954, granted 18 May 1955, published 31
October 1955

The object of the present invention is the preparation
of trimethylolalkanes and, in particular, of tri-
10 methylolpropane.

It has long been known that pentaerythritol can be
prepared by condensing formaldehyde with acetaldehyde
in a basic medium.

15 The present invention consists, for preparing the
substances indicated above, in performing similar
reactions but starting from aldehydes other than
20 acetaldehyde, so as to prepare compounds containing
three methylol groups attached to the same carbon, the
fourth valency of the carbon being satisfied by a
radical originating from a saturated hydrocarbon.

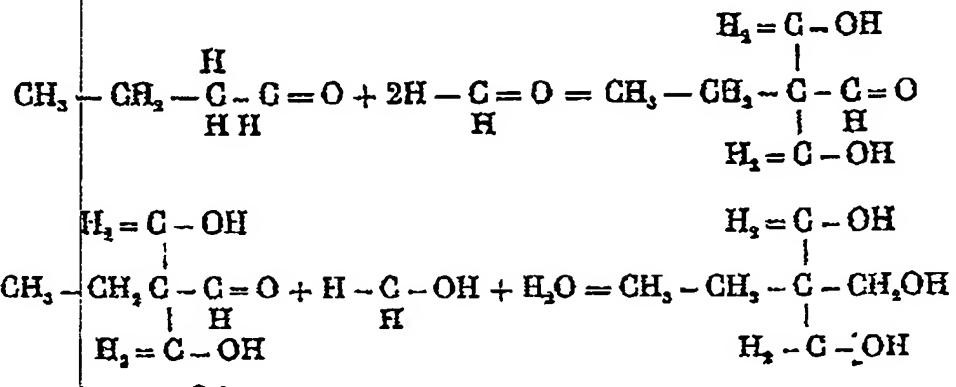
In particular, using normal-butyric aldehyde as base
25 aldehyde, rather than acetaldehyde, the product, in
accordance with the invention, is trimethylolpropane.

In this case, the two hydrogen atoms borne by the
30 carbon adjacent to the functional group each react with
one molecule of formaldehyde to give two methylol
radicals, while the aldehyde group undergoes
combination with a third molecule of formaldehyde to
form another methylol group, in accordance with the
conventional mechanism of a Cannizzaro reaction. At the
35 same time formic acid is released, and is immediately
neutralized by the base in whose presence the reaction
is conducted.

BEST AVAILABLE COPY

- 2 -

Overall, the conversions may be written schematically as follows:



5

In practice it will be possible to operate by reacting one molecule of normal-butyric aldehyde with three molecules of formaldehyde in the presence of lime at a temperature in the region of 60°C and under atmospheric pressure.

10

The yields are in the region of 66%. To make, for example, 100 kg of trimethylolpropane in the course of a certain operation involves consumption of the 15 following:

101.7 kg of formaldehyde and

81.3 kg of butyric aldehyde.

Following purification, the trimethylolpropane is in 20 the form of a relatively hard solid which has the appearance of a greyish white technical-grade paraffin.

Its melting point is 53°C and it distils at 194°C under 25 mm pressure. This substance very rapidly absorbs atmospheric water vapour and undergoes superficial liquefaction on contact with the air.

By vacuum distillation it is relatively easy to separate trimethylolpropane from its dimer, which is 30 analogous to dipentaerythritol; the operation is more convenient than for pentaerythritol since, in the course of this distillation, or more precisely this

- 3 -

concentration, the higher condensation products, analogous to sugars, are completely destroyed by carbonization.

5 As a consequence it is possible with ease to vary the industrial quality of trimethylolpropanes, since varying the quantity of heat supplied for the vacuum concentration automatically involves purification to a greater or lesser extent.

10 The purity of trimethylolpropane can be assessed with a fair degree of exactitude in the course of a nitration test. With a pure product, the nitrate has a melting point of 51.6°, a density of 1.48, and the yield 15 reaches 91.5%.

A less pure product gives, in addition, a certain amount of nitrate derivative of the dimer, in the form of an oily liquid, having the appearance of nitro-glycerine.

20 It will of course be possible to make numerous modifications without departing from the scope of the invention; in particular, it will be possible to 25 replace the butyric aldehyde by other homologues of acetaldehyde.

- 4 -

CLAIMS

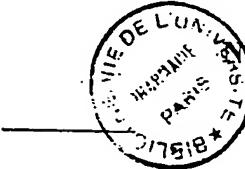
1. Process for preparing trimethylolalkanes, and especially trimethylolpropane, which consists in reacting formaldehyde with a higher homologue of acetaldehyde and, in particular, normal-butyric aldehyde.
2. Specific embodiments of this process which are applicable to the preparation of different technical grades of trimethylol, in which a greater or lesser degree of purity is determined by the manner in which the final concentration is conducted, the said final concentration being accompanied by destruction of the sugars to an extent which increases in proportion with the duration of the carbonization.

BEST AVAILABLE COPY

TOTAL PAGE(S) 05

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.
C 07 c



1.103.113

Triméthylol-alcanes et leur procédé de préparation. (Invention : Wilhelm HENSINGER.)
ÉTAT FRANÇAIS REPRÉSENTÉ PAR M. LE MINISTRE DE LA DÉFENSE NATIONALE ET DES
FORCES ARMÉES (DIRECTION DES POUDRES) résidant en France (Seine).

Demandé le 15 avril 1954, à 16^h 2^m, à Paris.

Délivré le 18 mai 1955. — Publié le 31 octobre 1955.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention a pour but la préparation de triméthylol-alcanes, et notamment du triméthylolpropane.

On sait depuis longtemps que l'on peut préparer le pentaérythritol par condensation du formol avec l'acétaldéhyde en milieu basique.

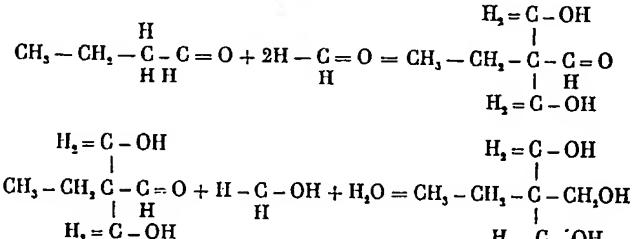
La présente invention consiste, pour la préparation des corps ci-dessus indiqués, à réaliser des réactions analogues mais à partir d'autres aldéhydes que l'acétaldehyde, de façon à préparer des composés renfermant trois groupements méthylols fixés sur un même carbone, la quatrième valence de ce dernier étant saturée par un radical provenant d'un hydrocarbure saturé.

En particulier, en utilisant comme aldéhyde de base, au lieu de l'acétaldéhyde, de l'aldéhyde

butyrique normal, on aboutit, conformément à l'invention, au triméthylol-propane.

Dans ce cas, les deux atomes d'hydrogène portés par le carbone voisin du groupement fonctionnel réagissent chacun avec une molécule de formol pour donner deux radicaux méthylols, tandis que le groupement aldéhydique se combine avec une troisième molécule de formol, pour constituer un autre groupement méthylol, conformément au mécanisme classique d'une réaction de Cannizzaro. Il y a, en même temps, mise en liberté d'acide formique, immédiatement neutralisé par la base en présence de laquelle on opère.

L'ensemble des transformations peut être schématisé comme suit :



Dans la pratique on pourra opérer en faisant réagir une molécule d'aldéhyde butyrique normal sur trois molécules de formol, en présence de chaux, à une température voisine de 60 °C, et sous la pression ordinaire.

Les rendements sont voisins de 66 %. Pour faire par exemple, 100 kg de triméthylol-propane au cours d'une certaine opération, on a consommé :

101,7 kg de formol et
81,3 kg d'aldéhyde butyrique.

Après purification, le triméthylol-propane se présente sous la forme d'un solide assez dur, ayant l'aspect d'une paraffine technique d'un blanc grisâtre.

Par distillation sous vide, il est relativement facile de séparer le triméthylol-propane de son dimère, lequel est analogue au dipentaérythritol; l'opération est plus commode que pour le pentaérythritol car, au cours de cette distillation, ou plus exactement de cette concentration, les produits supérieurs de condensation, analogues à des sucres, sont entièrement détruits par carbonisation.

Il en résulte que l'on peut faire varier facilement

5 - 41177

Prix du fascicule : 100 francs.

la qualité industrielle des triméthylol-propanes, car, en agissant sur la quantité de chaleur fournie pour la concentration sous vide, on réalise automatiquement une purification plus ou moins poussée.

Le degré de pureté d'un triméthylol-propane peut être apprécié assez exactement au cours d'un essai de nitration. Avec un produit pur, le nitrate a un point de fusion de 51,6 °, une densité de 1,48 et le rendement atteint 91,5 %.

Un produit moins pur donne, en plus, une certaine quantité de dérivé nitré du dimère, sous la forme d'un liquide huileux, ayant l'aspect de la nitro-glycérine.

On pourra apporter, bien entendu, de nombreuses modifications sans sortir du domaine de l'invention, en particulier on pourra remplacer l'aldéhyde butyrique par d'autres homologues de l'acétal-déhyde.

RÉSUMÉ

1° Procédé de préparation de triméthylol-alcanes, et notamment du triméthylol-propane, consistant à faire réagir du formol avec un homologue supérieur de l'acétal-déhyde et notamment de l'aldéhyde butyrique normal;

2° Modes de réalisation particuliers de ce procédé applicables à la préparation de différentes qualités de triméthylol techniques, dans lesquels un plus ou moins grand degré de pureté est déterminé par la façon dont est conduite la concentration finale, laquelle s'accompagne d'une destruction des sucres, d'autant plus complète que la durée de la carbonisation est plus longue.

ÉTAT FRANÇAIS REPRÉSENTÉ PAR M. LE MINISTRE DE LA
DÉFENSE NATIONALE ET DES FORCES ARMÉES
(DIRECTION DES POUDRES).

Par procuration :
A. CHARMILL.